

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)
КАФЕДРА КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ
НАПРАВЛЕНИЕ «ФИЗИКА»



Потенциал внедрения для кристалла TiO_2

Магистерская диссертация студента
_____ **Безбородова Сергея Вячеславовича**

Научный руководитель:
_____ д.ф.-м.н., проф. **Абаренков И. В.**

Рецензент:
_____ к.ф.-м.н., с.н.с. института ПИЯФ **Мосягин Н. С.**

Санкт-Петербург
2017

Оглавление

Введение	3
1 Формулы для нахождения потенциала внедрения	4
1.1 Разбиение потенциала внедрения.	5
1.2 Орбитали связи	6
1.3 Орбитали малого кластера в большом	7
2 Кластеры в кристалле TiO ₂ рутил	9
2.1 Классификация типов граничных атомов	12
2.2 Малые кластеры	13
3 Аппроксимация потенциала внедрения	14
3.1 Сепарабельный потенциал	14
3.2 Полулокальный потенциал	15
3.3 Результаты	15
4 Заключение	16

Введение

Метод потенциала внедрения широко применяется в расчётах электронной структуры кристаллов. Очень важной областью его применения являются полупроводниковые материалы. Встаёт задача по построению потенциала внедрения для того или иного кристалла. Для его практического применения важно, чтобы он обладал свойством трансферабельности, то есть допускал применение для кластеров различной формы.

В этой работе реализуется метод построения потенциала внедрения с помощью локализованных молекулярных орбиталей.

Целью настоящего исследования является построение трансферабельного потенциала внедрения для кристалла TiO_2 рутил.

1 Формулы для нахождения потенциала внедрения

Данная работа проводится в приближении Хартри-Фока. Сначала находятся такие одноэлектронные функции и энергии, которые можно рассматривать как орбитали и энергии кластера в кристалле. Способ построения таких орбиталей и энергий изложен в разделе 1.3. С помощью этих орбиталей и энергий строятся два выражения для оператора Фока кластера в кристалле.

Первое выражение:

$$\hat{F} = \hat{h}(\mathbf{r}) + \hat{J}(\mathbf{r}) - \hat{K}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{emb} \quad (1.0.1)$$

Здесь \hat{h} -одночастичный оператор электрона, \hat{J} -кулоновский оператор, \hat{K} -обменный оператор, \hat{V}_{emb} -оператор потенциала внедрения.

$$\hat{h}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\Delta - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \quad (1.0.2)$$

$$\hat{J}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (1.0.3)$$

$$\hat{K}(\mathbf{r})f(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} f(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (1.0.4)$$

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = 2 \sum_{p=1}^{N_{occ}} \Psi_p(\mathbf{r}) \Psi_p^*(\mathbf{r}') \quad (1.0.5)$$

Второе выражение:

$$\hat{F} = \sum_n |\Psi_n\rangle \varepsilon_n \langle \Psi_n| \quad (1.0.6)$$

Из сравнения двух выражений для оператора Фока находится потенциал внедрения.

1.1 Разбиение потенциала внедрения.

В этой работе рассчитывается полный потенциал внедрения, после чего из него выделяются вклады, отвечающие полю точечных зарядов атомов окружения кластера и атомов на границе. Данное разбиение подкрепляется соображениями о том, что чисто кулоновский ион хорошо моделирует удалённые атомы окружения в ионно-ковалентном кристалле.

$$\hat{V}_{emb} = V_{emb}^{(far)} + V_{emb}^{(lr)} + \hat{V}_{emb}^{(sr)} \quad (1.1.1)$$

здесь $V_{emb}^{(far)}$ - поле точечных ионов окружения кластера, $V_{emb}^{(lr)}$ - поле, создаваемое частью электронной плотности граничных атомов, которая относится к внешним по отношению к кластеру связям, $\hat{V}_{emb}^{(sr)}$ - короткодействующая часть потенциала внедрения.

$\hat{V}_{emb}^{(sr)}$ является главным предметом исследования в работе. Производятся попытки представить её в виде суммы вкладов от граничных атомов. Возможность подобного разбиения обосновывается предполагаемым короткодействием этого потенциала. В данной работе рассматриваются только кластеры с катионами на границе. Такие кластеры имеют на границе меньше электронной плотности, чем кластеры, содержащие на границы анионы. Таким образом обеспечивается слабость потенциала внедрения и увеличивается точность расчёта.

1.2 Орбитали связи

Введём понятия большого и малого кластера.

Большой кластер - достаточно крупный кластер, позволяющий построение во внутренней области более мелких кластеров.

Малый кластер - кластер, находящийся внутри большого кластера.

На первом этапе работы рассчитываются канонические орбитали оператора Хартри-Фока большого кластера. Далее с их помощью необходимо построить локализованные орбитали связи [3]. С этой целью на каждую связь в большом кластере вводится grid-базис, который представляет из себя равномерно размещённые вдоль линии связи гауссовы функции.

$$\theta(\mathbf{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha r^2} \quad (1.2.1)$$

Строится проектор на это базис:

$$\hat{P} = \sum_{ij} |\theta_i\rangle \{S^{-1}\}_{ij} \langle\theta_j|, \quad S_{ij} = \langle\theta_i|\theta_j\rangle \quad (1.2.2)$$

Строится матрица проектора в базисе занятых орбиталей большого кластера:

$$\{P\}_{nm} = \langle\Psi_n|\hat{P}|\Psi_m\rangle \quad (1.2.3)$$

Решается матричная задача на собственные числа.

$$P\vec{D}_k = \lambda_k \vec{D}_k \quad (1.2.4)$$

Компоненты вектора, отвечающего наибольшему собственному числу, являются коэффициентами разложения орбитали связи по занятым каноническим орбиталям.

$$\phi = \sum_n \Psi_n \{ \vec{D}_{k_{max}} \}_n \quad (1.2.5)$$

Для удобства работы орбиталь связи нормируется.

1.3 Орбитали малого кластера в большом

Рассматривается малый кластер внутри большого. Для нахождения его орбиталей и энергий, которые будут использоваться как орбитали и энергии кластера в бесконечном кристалле, строится спектральное разложение оператора Фока большого кластера по его каноническим орбиталям. Это разложение разбивается на два вклада - от занятых и виртуальных орбиталей:

$$\hat{F} = \sum_n^{(occ)} |\Psi_n\rangle \varepsilon_n \langle \Psi_n| + \sum_n^{(virt)} |\Psi_n\rangle \varepsilon_n \langle \Psi_n| \quad (1.3.1)$$

Условимся называть первое слагаемое занятой частью оператора Фока большого кластера, а второе - виртуальной частью оператора Фока большого кластера.

Занятые орбитали малого кластера в большом строятся следующим образом. Составляется матрица занятой части оператора Фока большого кластера в базисе орбиталей связи ϕ малого кластера. Решается обобщённая (так как найденные ранее орбитали связи ϕ не являются ортогональными) матричная задача на собственные числа:

$$\sum_j \langle \phi_i | \hat{F}^{(occ)} | \phi_j \rangle C_j^{(n)} = \varepsilon_n \sum_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle C_j^{(n)} \quad (1.3.2)$$

отсюда получают занятые орбитали малого кластера в большом:

$$\psi_n = \sum_i C_i^{(n)} \phi_i \quad (1.3.3)$$

с соответствующими им одноэлектронными энергиями ε_n .

Для нахождения виртуальных орбиталей малого кластера в большом виртуальная составляющая оператора Фока большого кластера диагонализуется в ортогональном дополнении базиса малого кластера к найденным занятым орбиталям ψ .

2 Кластеры в кристалле TiO_2 рутил

Рутил является кристаллом с тетрагональной сингонией, обладает пространственной группой симметрии $P4_2/mnm$ и точечной группой D_{4h} . Стехиометрическая формула кристалла - TiO_2 , каждый атом Ti связан с 6 атомами O, каждый атом O связан с 3 атомами Ti и имеет одну неподелённую пару. В кристалле рутил присутствуют 2 неэквивалентные связи Ti-O, различающиеся по длине.

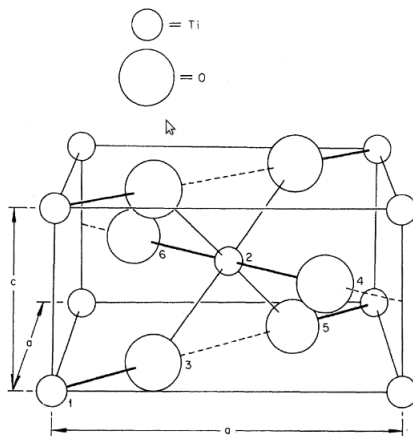


Рис. 1: Ячейка Вигнера-Зейтца кристалла TiO_2 рутил [5].

При выборе кластеров в кристалле использовался более современный подход, когда выбираются кластеры, на границе которых разрываются не связи, а атомы. Благодаря тому, что кластеру принадлежит только часть граничного атома, равная отношению числа его внутренних связей (направленных внутрь кластера) к полному числу его связей, кластер автоматически получается стехиометрическим.

Для данной работы в кристалле был выбран большой кластер $Ti_{76}O_{84}$. Его преимущества в том, что он обладает высокой симметрией и содержит на границе только катионы. Был проведён расчёт Хартри-Фока кластера во внешнем поле. В качестве внешнего поля было взято поле то-

точных зарядов решётки, моделирующих бесконечное кристаллическое окружение, а также поле точечных зарядов на границе, описывающих ту часть электронной плотности граничных катионов, которая относится к внешним по отношению к кластеру связям. В расчёте были использованы базисы с ЕСР для следующих конфигураций атомов: $[ECP]3d^24s^2$ - для титана и $[ECP]2s^22p^4$ - для кислорода.

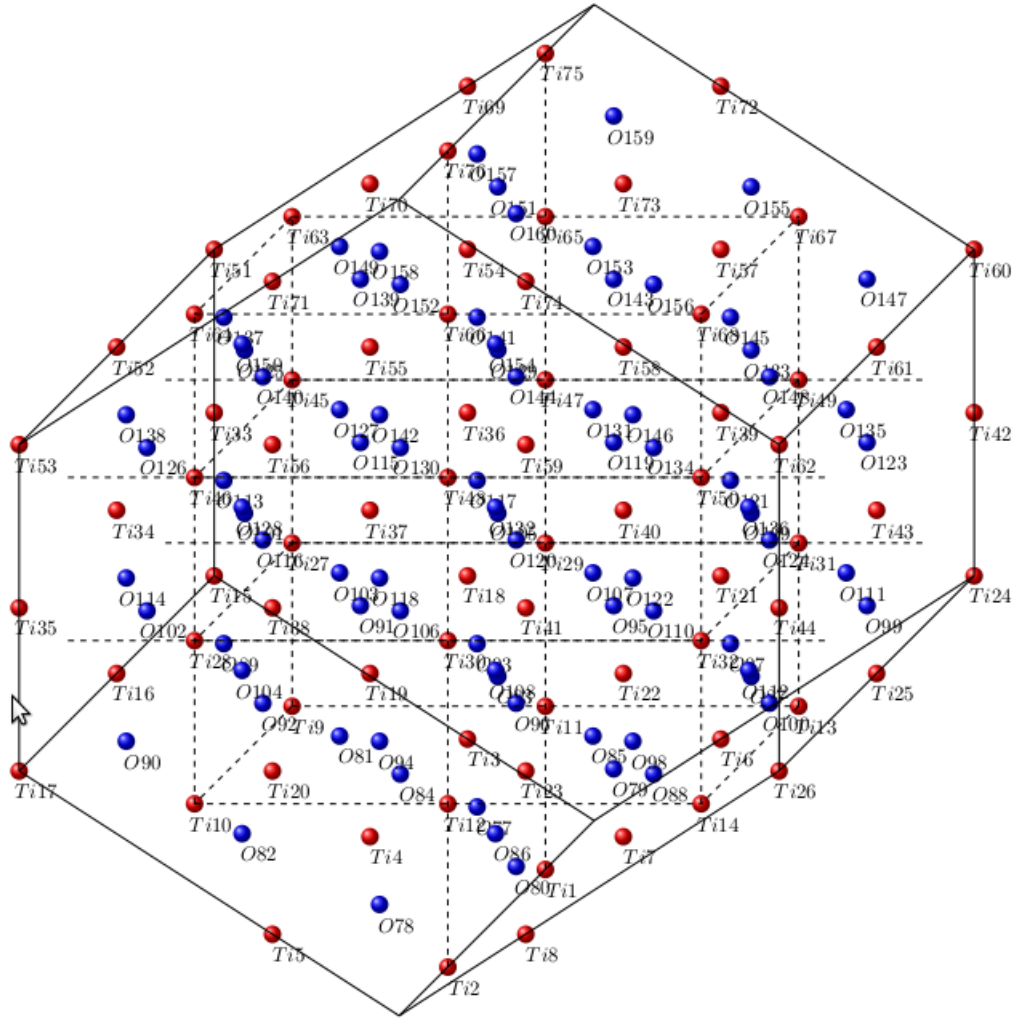


Рис. 2: Кластер $Ti_{76}O_{84}$.

По результатам расчёта был получен спектр плотности состояний, который ниже сравнивается со спектром из расчёта DFT (2012, Landmann, Rauls, Schmidt "The electronic structure and optical response of rutil, anatase and brookite TiO₂"[6]). Видно, что запрещённая зона сильно уширена, что является характерной особенностью метода Хартри-Фока.

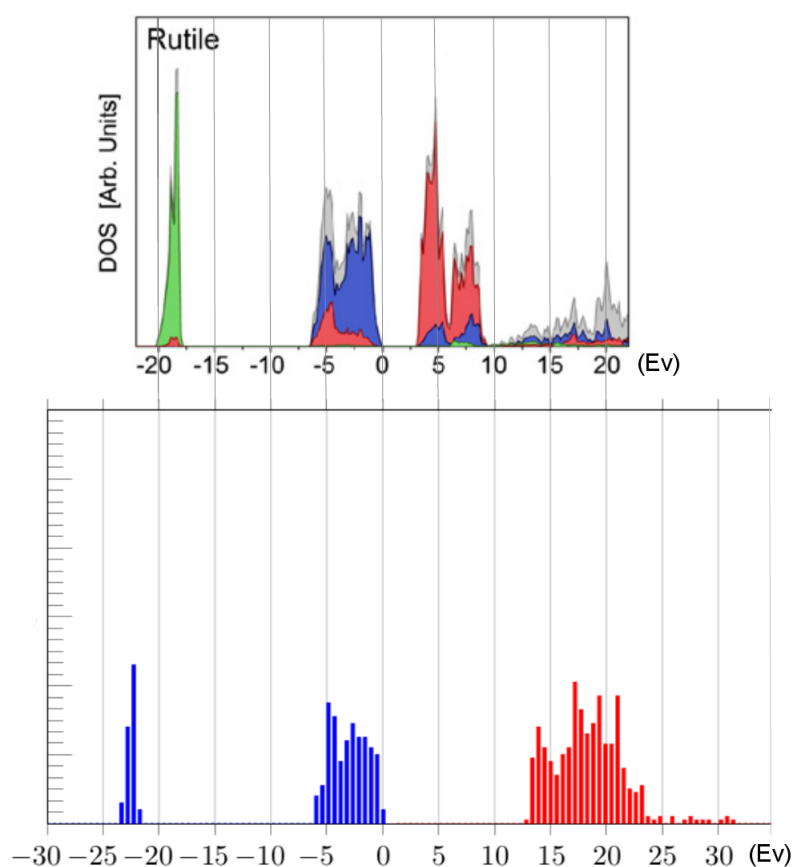


Рис. 3: Графики плотности состояний. На верхнем графике(см. статью [6] в библиографии) различными цветами обозначены вклады в плотность от различных типов орбиталей. На нижнем(данная работа) синим отмечены занятые состояния, красным - виртуальные.

2.1 Классификация типов граничных атомов

Если в кристалле рутил рассматривается произвольный выпуклый кластер с катионами на поверхности такой, что на его границе не рвутся и не содержатся целиком связи, то в нём могут встречаться семь типов граничных катионов, различающихся по набору внутренних связей.

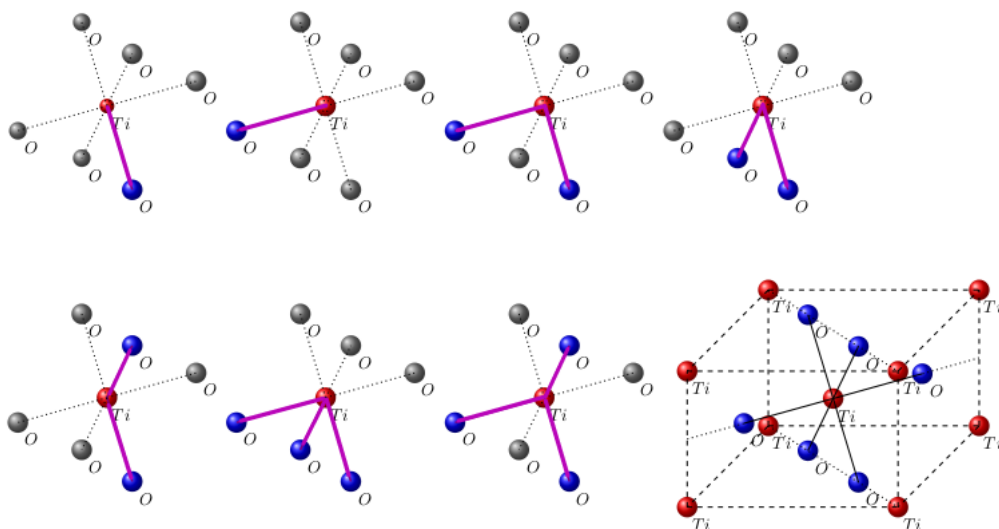


Рис. 4: Семь типов граничных катионов. Цветом выделены внутренние связи. Также внизу справа для наглядности приведена элементарная ячейка.

Различие между семью вариантами заключается в полном числе внутренних связей, отношении числа длинных и коротких связей и их ориентации.

2.2 Малые кластеры

Для того, чтобы построить вклады в короткодействующую часть потенциала внедрения от всевозможных типов граничных катионов, была выбрана группа из четырёх малых кластеров. Все эти кластеры содержатся в большом кластере, не включая при этом его граничных атомов.

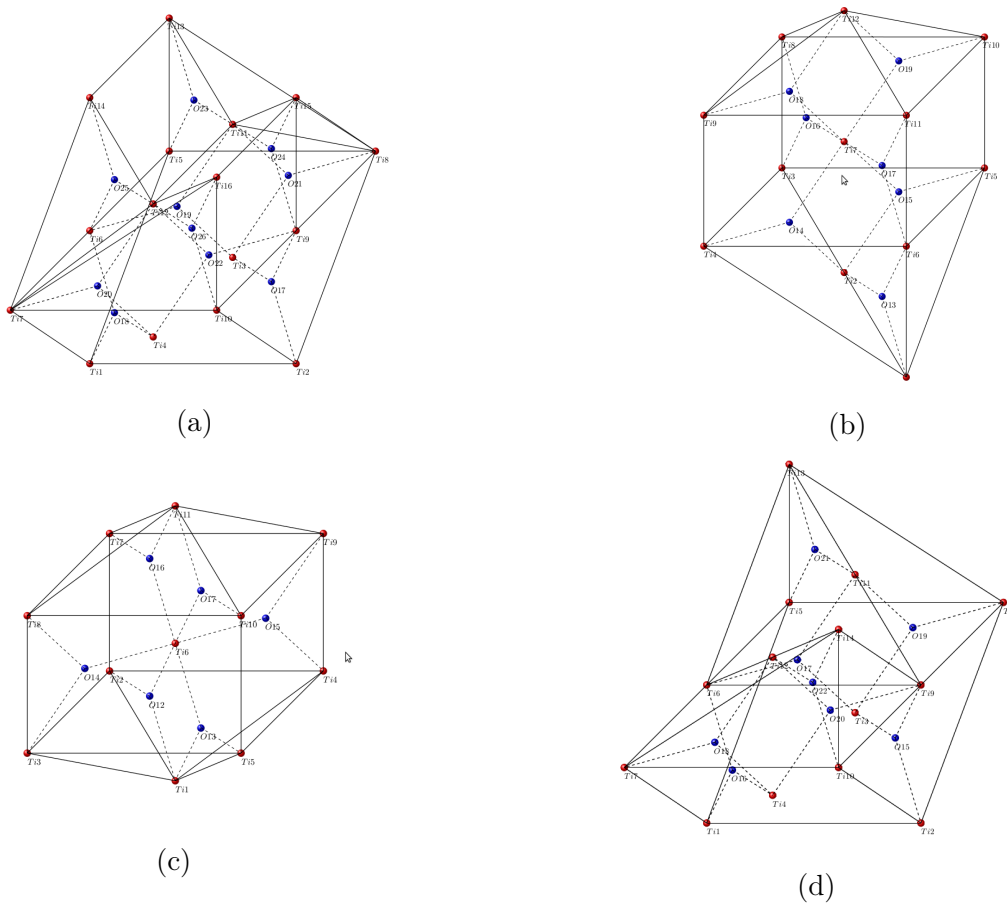


Рис. 5: малые кластеры

3 Аппроксимация потенциала внедрения

3.1 Сепарабельный потенциал

В этой работе для малых кластеров были получены матрицы короткодействующей части потенциала внедрения в базисе малых кластеров, далее были предприняты попытки аппроксимировать её так называемым сепарабельным потенциалом с помощью метода наименьших квадратов. Этот потенциал является нелокальным и строится на некотором базисе функций по следующей формуле:

$$\hat{V}^{(sep)} = \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{M(i)} \sum_{\mu, \nu} \left| \langle \hat{T}_{ia} \theta_i \rangle_{\mu} \right\rangle V_{\mu\nu}^i \left\langle \{ \hat{T}_{ia} \theta_i \}_{\nu} \right| \quad (3.1.1)$$

Здесь первая сумма ведётся по всевозможным типам граничных катионов, встречающихся в малом кластере. Вторая сумма проводится по всем граничным катионам, имеющим заданный тип i . Третья сумма по μ и ν ведётся по компонентам сепарабельного потенциала, расположенным на заданном граничном атоме. Базис $\{\theta_i\}_{\mu}$ различается для граничных атомов разного типа и представляет из себя компоненты s,p,d базисных функций. \hat{T}_{ia} - унитарный оператор поворота базиса, учитывающий в расчёте то обстоятельство, что граничные катионы одного типа могут иметь разную ориентацию в пространстве.

Матрицы $V_{\mu\nu}^i$ в данном случае являются представлением потенциала внедрения. Совпадение этих матриц для расчётов на разных кластерах является одним из условий трансферабельности получаемого потенциала.

3.2 Полулокальный потенциал

Также проводились попытки сочетать аппроксимацию короткодействующего потенциала внедрения сепарабельным потенциалом с аппроксимацией полулокальным потенциалом типа ЕСР, то есть потенциалом следующего вида.

$$\hat{\mathcal{U}} = U_L(r) + \sum_{l=0}^{L-1} \sum_m |Y_{lm}\rangle V_l(r) \langle Y_{lm}| \quad (3.2.1)$$

Потенциал $\hat{\mathcal{U}}$ размещался на каждом граничном атоме с коэффициентами, находящимися методом наименьших квадратов. Предполагалось, что он позволит учесть возможный дальнедействующий вклад в короткодействующий потенциал внедрения и тем самым улучшит трансферабельность.

3.3 Результаты

Для того чтобы добиться хорошей аппроксимации короткодействующей части потенциала внедрения сепарабельным потенциалом, были построены базисы $\{\theta_i\}_\mu$ различной степени короткодействия, а также потенциал типа ЕСР. Несмотря на то, что удалось добиться неплохой аппроксимации для отдельных кластеров, получаемый потенциал не обладал свойством трансферабельности в пределах требуемой точности. Было сделано предположение, что причина заключается в недостаточной точности расчёта, вызванной тем, что при аппроксимации необходимо диагонализировать матрицы с большим числом собственных чисел близких к нулю. Были предприняты попытки улучшить обусловленность матриц с помощью устранения линейно зависимых компонент сепарабельного потенциала, а также с помощью специальных матричных преобразований,

тем не менее переносимость получаемого потенциала внедрения обеспечить не удалось.

4 Заключение

Для аппроксимации короткодействующей части потенциала внедрения необходимо задействовать специальный базис достаточно большого размера, при этом встаёт проблема линейной зависимости базиса. Возможно также, что та форма аппроксимирующего потенциала, которая использовалась в этой работе, плохо подходит для построения трансферабельного потенциала, и нужно искать другой подход к решению этой задачи.

Список литературы

- [1] J. E. Inglesfield, "A method of embedding" J. Phys. C: Solid State Phys., 14 (1981) P.3795-3806.
- [2] I.V.Abarenkov, M.A.Boyko, P.V.Sushko, "Embedding and Atomic Orbitals Hybridization" Int. J. Quantum Chem. 2602–2619 (2011)
- [3] I. V. Abarenkov, M. A. Boyko, P. V. Sushko, "Localized Directed Orbitals Representing Chemical Bonds in Ion-Covalent Crystals" Int. J. Quantum Chem. 2013, 113, 1868–1876.
- [4] I. V. Abarenkov, "Unit cell for a lattice electrostatic potential" Phys. Rew.B - 2007. - V. 76. - P.165127-165144
- [5] J. G. Traylor, H. G. Smith, R. M. Nicklow and M. K. Wilkinson , "Lattice Dynamics of Rutile", Phys. Rew.B, V.3, number 10, 1971
- [6] M. Landmann, E. Rauls and W. G. Schmidt, "The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂" J. Phys.: Condens. Matter 24 (2012) 195503
- [7] P. V. Sushko,b, K. M. Rosso, I. V. Abarenkov, "Interaction of Intercalated Li⁺ Ions with Oxygen Vacancies in Rutile TiO₂"
- [8] Anna Grunebohm, Peter Entel and Heike C. Herper , "Ab initio study of the TiO₂ Rutile(110)/Fe interface", cond-mat.mtrl-sci arXiv: 1304.0570v1, 2 apr 2013